

# PRODUCTION OF ETHYLENIC COPOLYMER

**Patent number:** JP7188336  
**Publication date:** 1995-07-25  
**Inventor:** SUGA SADANORI; others: 03  
**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP  
**Classification:**  
 - international: C08F10/02; C08F4/64  
 - european:  
**Application number:** JP19930333234 19931227  
**Priority number(s):**

## Abstract of JP7188336

**PURPOSE:** To economically and advantageously obtain an ethylenic copolymer excellent in melt tension, having a narrow distribution of composition and useful as a blow molding, etc., by copolymerizing ethylene with an alpha-olefin using a specific catalyst.  
**CONSTITUTION:** The method for producing this copolymer is to copolymerize ethylene with a 4-20C alpha-olefin by using a catalyst composed of a product prepared by bringing (A) a compound expressed by formula I  $\{(C_5R^{<1>}_5)$  is cyclopentadienyl, etc.;  $R^{<1>}$  is H, a halogen, etc.; M is a group IV to VI metal of the long-form Periodic Table; (p), (q) and (r) each is  $(p) \geq 1$ ;  $(q) \geq 0$ ,  $(r) \geq 0$  and  $[(p)+(q)+(r)]$  is the valence of M} or formula II  $\{R^{<3>}$  is a neutral ligand of M;  $R^{<4>}$  is a counter anion of M ion; (s), (u), (t), (x) and (y) each is  $(s) \geq 0$ ;  $(u) \geq 1$ ;  $[(t)-(x)]$  is the valence of M;  $(u)X(Y)$  is  $(x)\}$  into contact with (B) a clay (mineral), etc., and (C) an organoaluminum compound. The resultant ethylenic copolymer has a relationship between the melt tension(MT) and the melt index(MI) satisfying formula III, and 2-5 of the ratio of the weight-average molecular weight to the number-average molecular weight.



II

$$\log MT > -0.46 \log MI + 0.5$$

III

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-188336

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 F 10/02  
4/64

識別記号

M J F  
M F G

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平5-333234

(22) 出願日 平成5年(1993)12月27日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 菅 禎徳

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三  
菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 上原 弓人

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三  
菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 榎戸 信夫

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三  
菱化成株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

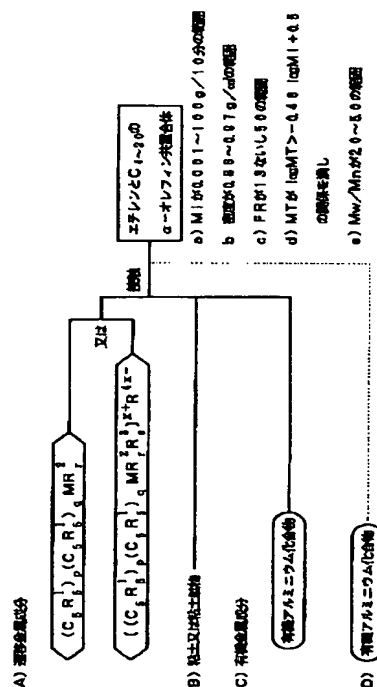
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン系共重合体の製造方法

(57) 【要約】

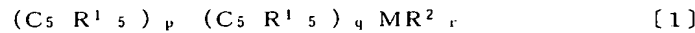
【構成】 [A] 特定の式で表されるメタロセン化合物、[B] 粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物及び[C] 有機アルミニウム化合物とを接触して得られる生成物と必要に応じて[D] 有機アルミニウムからなる触媒の存在下、エチレンと炭素数4以上で20以下の $\alpha$ -オレフィンとを共重合し、190℃におけるM I, F R及びM T並びに密度及びMw/Mnが各々特定の範囲を満たすことを特徴とするエチレン系共重合体の製造方法。

【効果】 本発明によれば、熔融張力に優れ、且つ組成分布が狭いエチレン系共重合体を経済的に有利に製造できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 【A】 下記一般式〔1〕もしくは〔2〕



または



(但し、〔1〕、〔2〕式中、各  $(C_5 R^1 s)$  は同一でも異なっているもよいシクロペンタジエニル基または置換基を有するシクロペンタジエニル基であり、各  $R^1$  は同一または異なっているもよい水素、ハロゲン、珪素含有基、ハロゲン置換基を有してもよい炭素数が 1 ないし 20 の炭化水素基、アルコキシ基またはアリールオキシ基であり、2 個の  $R^1$  がシクロペンタジエニル環の隣接する 2 個の炭素原子に存在する場合には互いに結合して  $C_4 \sim C_6$  環を形成してもよく、 $R^2$  は同一または異なっているもよい水素、ハロゲン、珪素含有基、ハロゲン置換基を有しているもよい炭素数が 1 ないし 20 の炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、 $SO_2 R^5$  基、 $NR^6$  基または  $PO_2 R^7$  基であり、ここで  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  は水素、ハロゲン、珪素含有基またはハロゲン置換基を有しているもよい炭素数が 1 ないし 20 の炭化水素基であり、 $l$  は 0、1、2 または 3 であり、 $m$  は 0、1、2 または 3 であり、 $n$  は 0、1、2 または 3 であり、また、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ 、 $x$ 、 $y$  は次式を満たす整数である。

【数 1】  $p \geq 1$ 、 $q \geq 0$ 、 $r \geq 0$ 、 $s \geq 0$ 、 $u \geq 1$ 

式〔1〕の場合は  $p+q+r=t$ 、式〔2〕の場合は  $p+q+r=t-x$ 、 $x=u \times y$  であり、 $t$  は金属  $M$  の価数である。 $M$  は長周期表の第 4、5、6 族の金属であり、 $R^3$  は  $M$  に配位する中性の配位子であり、 $R^4 y$  は上記金属カチオンを安定化させることのできる対アニオンを示す)

【B】 粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物及び【C】 有機アルミニウム化合物とを接触して得られる生成物

と、必要に応じて

【D】 有機アルミニウム化合物からなる触媒の存在下、エチレンと炭素数が 4 以上で 20 以下の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合し、

a) 190℃における 2.16kg 荷重のメルトインデックス (MI) が 0.001g/10 分ないし 100g/10 分の範囲にあり、

b) 密度が 0.86~0.97g/cm<sup>3</sup> の範囲にあり、

c) 190℃における 10.2kg および 1.02kg 荷重の条件における流出量比 (FR) が 1.3 ないし 5.0 の範囲にあり、

d) 190℃における溶融張力 (MT) と MI の関係が  $\log MT > -0.46 \log MI + 0.5$  の関係を満たし、

e) GPC で測定した  $M_w/M_n$  が 2 ないし 5 の範囲の

で表される 1 種以上のメタロセン化合物

【化 1】

【化 2】

関係を満すエチレン系共重合体を得ることを特徴とするエチレン系共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はエチレン系共重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは、溶融張力に優れ且つ組成分布が狭いエチレン系共重合体を経済的に有利な条件で製造する方法に関する。

【0002】

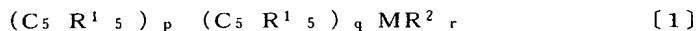
【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 エチレンと  $\alpha$ -オレフィンとを触媒の存在下に共重合してエチレン系共重合体を製造するにあたり、触媒として

(1) 遷移金属成分にメタロセン化合物を用い、(2) 有機金属成分にアルミノキサンを用いる方法が特開昭 58-19309 号公報に提案されている。この触媒を用いた重合方法は、従来のチーグラ-ナッタ触媒を用いる方法と比較して、遷移金属あたりの重合活性が非常に高く、また分子量分布の狭い重合体得られる。しかしながら、上記触媒は高価なアルミノキサンを多量に使用する事およびアルミニウムあたりの重合活性が低く、生成した重合体から触媒残渣を除去する必要があり、経済的に非常に不利な製造方法であった。さらに同法で得られた重合体を種々の成形方法により成形する場合、分子量分布が狭く、溶融張力が低い等の理由により成形しにくいという問題があった。具体的には例えば、中空成形に用いた場合、ドローダウンが発生し、成形品の肉厚が不均一であったり、場合によっては吹きやぶれるといった問題が生じる。

【0003】 またインフレーションフィルムを高速で成形する場合、バブルのちぎれあるいはゆれが生じる。さらに Tダイ成形では肌荒れが発生しやすく、またネックインが起りやすいといった問題があった。一方、近年、上記成形性の改良を目的としたオレフィンの重合方法が種々提案されている。たとえば特開平 4-213306 号公報では (1) 遷移金属成分にシクロペンタジエニル骨格を有する少くとも 2 つの基が炭素および/または珪素含有基により架橋された構造を持つ化合物を配位子とする遷移金属化合物を用い、(2) 有機金属成分としてアルミノキサンを必須とする触媒系を用いたエチレンと  $\alpha$ -オレフィンとの重合方法が提案されている。しかしながら上記製造方法により得られる共重合体は比較的組成分布が狭く、上述の成形上の問題点に関し一定の改良効果が得られるものの、高価な遷移金属化合物あるいはアルミノキサンを使用する為、経済的な面では必ずしも優れた製造方法であるとは言えなかった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく、経済的に安価な法により、成形性に優れ、組成分布の狭いエチレン系共重合体の製造方法を鋭意検討した結果、特定のメタロセン化合物と粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物および有機アルミニウム化合物を必須触媒成分とし、エチレンと炭素数4ないし20の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることによ



または

10 【化4】

## 【0007】



【0008】(但し、[1]、[2]式中、各 $(C_5 R^1 s)$ は同一でも異なってもよいシクロペンタジエニル基または置換基を有するシクロペンタジエニル基であり、各 $R^1$ は同一または異なってもよい水素、ハロゲン、珪素含有基、ハロゲン置換基を有してもよい炭素数が1ないし20の炭化水素基、アルコキシ基またはアリールオキシ基であり、2個の $R^1$ がシクロペンタジエニル環の隣接する2個の炭素原子に存在する場合には互いに結合して $C_4 \sim C_6$ 環を形成してもよく、 $R^2$ は同一または異なってもよい水素、ハロゲン、珪素含有基、ハロゲン置換基を有していてもよい炭素数が1ないし20の炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、 $SO_2 R^5$ 基、 $NR^6$ 基または $PO_2 R^7$ 基であり、ここで $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ は水素、ハロゲン、珪素含有基またはハロゲン置換基を有していてもよい炭素数が1ないし20の炭化水素基であり、1は0、1、2または3であり、mは0、1、2または3であり、nは0、1、2または3であり、また、p、q、r、s、t、u、x、yは次式を満たす整数である。

## 【0009】

【数2】 $p \geq 1$ 、 $q \geq 0$ 、 $r \geq 0$ 、 $s \geq 0$ 、 $u \geq 1$

式[1]の場合は $p+q+r=t$ 、式[2]の場合は $p+q+r=t-x$ 、 $x=u \times y$ であり、tは金属Mの価数である。Mは長周期表の第4、5、6族の金属であり、 $R^3$ はMに配位する中性の配位子であり、 $R^4 y$ は上記金属カチオンを安定化させることのできる対アニオンを示す)

【0010】[B]粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物

及び[C]有機アルミニウム化合物とを接触して得られる生成物

と、必要に応じて

【0011】[D]有機アルミニウム化合物からなる触媒の存在下、エチレンと炭素数が4以上で20以下の $\alpha$ -オレフィンとを共重合し、

a) 190℃における2.16kg荷重のメルトインデックス(MI)が0.001g/10分ないし100g/10分の範囲にあり、

り、熔融張力に優れ、且つ組成分布の狭いエチレン系共重合体が得られることを見出し本発明に到達した。

【0005】すなわち、本発明は[A]下記一般式

[1]もしくは[2]で表される1種以上のメタロセン化合物

【0006】

【化3】

b) 密度が0.86~0.97g/cm<sup>3</sup>の範囲にあり、

c) 190℃における10.2kgおよび1.02kg荷重の条件における流出量比(FR)が13ないし50の範囲にあり、

d) 190℃における熔融張力(MT)とMIの関係が $\log MT > -0.46 \log MI + 0.5$ の関係を満たし、

e) GPCで測定したMw/Mnが2ないし5の範囲の関係を満たすエチレン系共重合体を得ることを特徴とするエチレン系共重合体の製造方法に関する。

【0012】以下、本発明のエチレン系共重合体の製造方法について詳細に説明する。本発明により製造されるエチレン系共重合体は、エチレンと炭素数4ないし20の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体である。炭素数4ないし20の $\alpha$ -オレフィンとしてはブテン-1、ペンテン-1、3-メチルブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、3-メチルペンテン-1、オクテン-1、デセン-1、テトラデセン-1、ヘキサデセン-1、オクタデセン-1、エイコセン-1などが使用される。更にビニルシクロヘキサンあるいはスチレンおよびその誘導体などのビニル化合物も使用することができる。また必要に応じてエチレンと $\alpha$ -オレフィンおよび少量の非共役ポリエンの3元ランダム共重合体であってもよい。このようにして共重合されたエチレン系共重合体の密度は0.86g/cm<sup>3</sup>ないし0.97g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.87g/cm<sup>3</sup>ないし0.94g/cm<sup>3</sup>である。なお密度はメルトインデックス測定時に得られるストランドを100℃で1時間熱処理し、室温で1時間放冷した後に密度勾配管法で測定した。

【0013】このようなエチレン系共重合体はエチレン単位を55.0ないし99.9重量%、好ましくは65ないし98重量%含有し、炭素数4ないし20の $\alpha$ -オレフィン単位を0.01ないし45重量%、好ましくは2ないし35重量%含有する。次にエチレン系共重合体のメルトインデックス(MI)は0.001ないし100g/10分、好ましくは0.01ないし50g/10分の範囲である。MIが0.001未満では成形がしに

く好ましくない。またMIが100以上では機械的強度が劣る。なお、MIはASTMD1238に準拠し、190℃、2.16kg荷重で測定した。本発明によって製造されるエチレン系共重合体を、前述のMI測定と同一の装置を用い、190℃において10.2kg荷重および1.02kg荷重の条件下で測定した流出量比(FR)、即ち

【0014】

【数3】

10.2kg荷重時の流出量

=FR

1.02kg荷重時の流出量

が13ないし50、好ましくは14ないし45の範囲である。FRが13未満の場合には押出性、耐ドローダウン性、バブル安定性、均一延伸性等の成形性が劣り好ましくない。

【0015】さらに本発明により製造されるエチレン系共重合体は熔融張力(MT)とMIの関係が

$\log MT > -0.46 \log MI + 0.5$

好ましくは  $\log MT > -0.46 \log MI + 0.65$

で表される関係を満す。MTとMIの関係において、MTが上式以下においては、バブル安定性、耐ドローダウン性、均一延伸性といった成形特性が劣り好ましくない。

【0016】なお、MTの測定は(株)イテスコ製のメルテンションテスターを使用し、ノズル径2.095mmφ、ノズル長=8mm、流入角=90°、190℃の温度で、押出速度0.716cc/min、引き取速度10m/min、エアギャップ40cmの条件で行なった。なお、上述したMIの測定、FRの測定及びMTの測定に際しては、あらかじめエチレン系共重合体に2,6-ジ-tert-ブチルパラクレゾールを0.1重量部配合した。

【0017】本発明により製造されるエチレン系共重合体の分子量分布はGPCで測定したMw/Mnが2ないし5、好ましくは2.5ないし5の範囲である。なおGPCの測定はMillipore社製150C型の装置を使用し、溶媒にオルソジクロロベンゼンを用い、135℃で測定した。

【0018】本発明により製造されるエチレン系共重合体をクロス分別法によって測定される溶出曲線の最大ピーク位置の温度( $T_{max}$ )と密度(d)の関係が

$T_{max} < 800d - 658$

の式で示される関係を満すことが好ましい。このように、本発明により製造されるエチレン系共重合体は、上式の関係より、組成分布が狭いので、透明性、ヒートシール性、ホットタック性等にすぐれる。

【0019】なお、クロス分別法による測定は三菱油化製CFC T-102Lを使用して、溶媒にオルソジク

ロロベンゼンを用い、流速;1ml/分、降温速度;1℃/分、昇温速度;1℃/分、カラムサイズ;0.46cmφ×15cm、充填剤;ガラスビーズ、検出器;赤外検出器、測定波数;3.42μm、試料濃度;1mg/ml、注入量;500μlの条件下、具体的にはカラム内に試料溶液を135℃で導入し、1℃/分で40℃まで除冷してポリマーを充填剤に吸着させた後、カラム温度を昇温しながら各温度で溶出したポリマー濃度を赤外検出器で検出した。ここで、主溶出ピークの温度を $T_{(max)}$ と定めた。

【0020】次に、以上述べてきた特性を有するエチレン系共重合体の製造方法について説明する。本発明の触媒に用いられるメタロセン化合物すなわち[A]成分の例は、上記一般式〔1〕もしくは〔2〕で表される化合物である。上記一般式〔1〕又は〔2〕中、各C<sub>5</sub>R<sup>1</sup><sub>5</sub>は同一でも異なっているもよいシクロペンタジエニル基または置換シクロペンタジエニル基である。ここでR<sup>1</sup>は同一または異なっているもよい水素、フッ素、塩素、臭素、沃素等のハロゲン、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル基等の珪素含有基、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、フェニル、クロロメチル、クロロエチル基等のハロゲン基を有しているもよい炭素数1ないし20の炭化水素基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ペンタメチルフェノキシ基等のアリールオキシ基、2個のR<sup>1</sup>がシクロペンタジエニル環の隣接する2個の炭素原子に存在し、互いに結合してC<sub>4</sub>~C<sub>6</sub>環を形成し、インデニル、テトラヒドロインデニル、フルオレニル、オクタヒドロフルオレニル基等となってもよい。これらのうち、水素、メチル基、及び2個のR<sup>1</sup>が互いに結合してインデニル、テトラヒドロインデニル、フルオレニル、オクタヒドロフルオレニル基を形成した炭化水素基が好ましい。特に、水素、メチル基が好ましい。R<sup>2</sup>は同一または異なっているもよい水素、フッ素、塩素、臭素、沃素等のハロゲン、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル基等の珪素含有基、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、フェニル、クロロメチル、クロロエチル基等のハロゲン置換基を有しているもよい炭素数1ないし20の炭化水素基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ペンタメチルフェノキシ基等のアリールオキシ基、SO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>基、NR<sup>6</sup>基。基またはP(O)<sub>n</sub>R<sup>7</sup><sub>3</sub>基であり、ここでR<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は同一または異なっているもよい水素、フッ素、塩素、臭素、沃素等のハロゲン、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル基等の珪素含有基、メチル、エ

チル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、フェニル、クロロメチル、クロロエチル基等のハロゲン置換基を有していてもよい炭素数1ないし20の炭化水素基であり、特に水素、塩素、メチル基が好ましい。また  $l$  は0, 1, 2または3であり、 $m$  は0, 1, 2または3であり、 $n$  は0, 1, 2または3であり、 $S$   $O$   $R^5$  基としては、例えばメチルメルカプト基、エチルメルカプト基、チオフェニル基、メチルスルホン基、メチルスルホキシド基、メタンスルホナト基、 $p$ -トルエンスルホナト基、ベンゼンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基、ペンタフルオロベンゼンスルホナト基等であり、 $OR^3$  は、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、フェノキシ基等であり、 $NR^6$  基としては例えば、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基等であり、 $PO_n R^7$  基としては、トリメチルフォスフィン基、トリフェニルフォスフィン基等である。

【0021】また一般式〔1〕および〔2〕において、 $p$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $t$ ,  $u$ ,  $x$ ,  $y$  は次式を満たす整数である。

【数4】  $p \geq 1$ ,  $q \geq 0$ ,  $r \geq 0$ ,  $s \geq 0$ ,  $u \geq 1$   
式〔1〕の場合は  $p+q+r=t$ 、式〔2〕の場合は  $p+q+r=t-x$ ,  $x=u \times y$  であり、 $t$  は金属Mの価数である。

【0022】特に、 $p=1$ ,  $q=1$ ,  $r=2$ ,  $t=4$ ,  $u=1$ ,  $x=1$ ,  $y=1$  が好ましい。Mはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステンの長周期表の第4, 5, 6族の金属であり、特に、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムが好ましい。 $R^3$  はテトラヒドロフラン等Mに配位する中性の配位子であり、 $R^4$  は、テトラフェニルボレート、テトラ( $p$ -トリル)ボレート、カルバドデカボレート、ジカルバウンデカボレート等の上記一般式〔2〕中の金属カチオンを安定化させることのできる対アニオンを示す。

【0023】上述のメタロセン系遷移金属化合物化合物は、具体的には、ジルコニウムを例にとれば、式〔1〕に相当するものとしては、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(エチルテトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(イ

ンデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(エチルテトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物、ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物、ビス(エチルテトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物、ビス(トリフルオロメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(トリフルオロメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(トリフルオロメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物、ペンタメチルシクロペンタジエニル(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ペンタメチルシクロペンタジエニル(シクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物、エチルテトラメチルシクロペンタジエニル(シクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジエチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジプロピル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジフェニル、メチルシクロペンタジエニル(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、エチルシクロペンタジエニル(シクロペンタジエニル)

【0024】ジルコニウムジクロライド、メチルシクロペンタジエニル(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、エチルシクロペンタジエニル(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、メチルシクロペンタジエニル(シクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物、エチルシクロペンタジエニル(シクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物、ジメチルシクロペンタジエニル(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、トリメチルシクロペンタジエニル(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、テトラメチルシクロペンタジエニル(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、テトラメチルシクロペンタジエニル(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、インデニル(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシクロペンタジエニル(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、トリメチルシクロペンタジエニル(シクロペンタジ

10

20

30

40

50

(テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、  
ビス (エチルテトラメチルシクロペンタジエニル) ジル  
コニウム (クロライド) (テトラフェニルボレート) テ  
トラヒドロフラン錯体、ビス (インデニル) ジルコニウ  
ム (クロライド) (テトラフェニルボレート) テトラヒ  
ドロフラン錯体、ビス (ジメチルシクロペンタジエニ  
ル) ジルコニウム (メチル) (テトラフェニルボレー  
ト) テトラヒドロフラン錯体、ビス (トリメチルシクロ  
ペンタジエニル) ジルコニウム (メチル) (テトラフェ  
ニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、ビス (テトラ  
メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム (メチル)  
(テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、  
ビス (エチルテトラメチルシクロペンタジエニル) ジル  
コニウム (メチル) (テトラフェニルボレート) テトラ  
ヒドロフラン錯体、ビス (インデニル) ジルコニウム  
(メチル) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフ  
ラン錯体、ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ジル  
コニウム (ヒドリド) (テトラフェニルボレート) テト  
ラヒドロフラン錯体、ビス (トリメチルシクロペンタジ  
エニル) ジルコニウム (ヒドリド) (テトラフェニルボ  
レート) テトラヒドロフラン錯体、ビス (エチルテトラ  
メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム (ヒドリ  
ド) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯  
体、ビス (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ジ  
ルコニウム (メチル) (テトラフェニルボレート) テト  
ラヒドロフラン錯体、ビス (トリメチルシリルシクロペ  
ンタジエニル) ジルコニウム (ヒドリド) (テトラフェ  
ニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、ビス (トリフ  
ルオロメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム (メ  
チル) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン  
錯体、ビス (トリフルオロメチルシクロペンタジエニ  
ル) ジルコニウム (ヒドリド) (テトラフェニルボレー

【0029】ジルコニウム（クロライド）（テトラフェニルボレート）テトラヒドロフラン錯体、エチルシクロペンタジエニル（シクロペンタジエニル）ジルコニウム（クロライド）（テトラフェニルボレート）テトラヒドロフラン錯体、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウム（クロライド）（テトラフェニルボレート）テトラヒドロフラン錯体、メチルシクロペンタジエニル（シクロペンタジエニル）ジルコニウム（メチル）（テトラフェニルボレート）テトラヒドロフラン錯体、エチルシクロペンタジエニル（シクロペンタジエニル）ジルコニウム（メチル）（テトラフェニルボレート）テトラヒドロフラン錯体、メチルシクロペンタジエニル（シクロペンタジエニル）ジルコニウム（ヒドリド）（テトラフェニルボレート）テトラヒドロフラン錯体、エチルシクロペンタジエニル（シクロペンタジエニル）ジルコニウム（ヒドリド）（テトラフェニルボレート）テトラヒドロフラン錯体、ジメチルシクロペンタジエニル（シクロペンタジエニル）ジルコニウム（クロライド）（テトラフェニルボレート）テトラヒドロフラン錯体、トリメチルシクロペンタジエニル（シクロペンタジエニル）ジルコニウム（クロライド）（テトラフェニルボレート）

【 0 0 3 0 】 ジルコニウム (メチル) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、ジメチルシクロペンタジエニル (シクロペンタジエニル) ジルコニウム (ヒドリド) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、トリメチルシクロペンタジエニル (シクロペンタジエニル) ジルコニウム (ヒドリド) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム (ヒドリド) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、インデニル (シクロペンタジエニル) ジルコニウム (ヒドリド) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、トリメチルシリルシクロペンタジエニル (シクロペンタジエニル) ジルコニウム (メチル) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、トリメチルシリルシクロペンタジエニル (シクロペンタジエニル) ジルコニウム (ヒドリド) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、トリフルオロメチルシクロペンタジエニル (シクロペンタジエニル) ジルコニウム (ヒドリド) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、ビス (シクロペンタジエニル) (トリメチルシリル) ジルコニウム (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、ビス (シクロペンタジエニル) (トリフェニルシリル) ジルコニウム (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、ビス (シクロペンタジエニル) [トリス (トリメチルシリル) シリル] ジルコニウム (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、ビス (シクロペンタジエニル) (トリメチルシリルメチル) ジルコニウム (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、ビス (シクロペンタジエニル) (ベンジル) ジルコニウム (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、ビス (シクロペン



タジエニル) ジルコニウム (メタンスルホナト) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウム (p-トルエンスルホナト) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウム (トリフルオロメタンスルホナト) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウム (ベンゼンスルホナト) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウム (ペンタフルオロベンゼンスルホナト) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、ビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム (トリフルオロメタンスルホナト) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体等である。

【0031】また、チタニウム化合物、ハフニウム化合物等の他の第4, 5, 6族金属化合物についても、上記と同様の化合物が挙げられる。更にこれらの化合物の混合物を用いてもよい。本発明において、〔B〕成分として粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物を用いる。粘土は通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、イオン交換性層状化合物は、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、含有するイオンが交換可能なものをいう。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物の例は天然産のものに限らず、人工合成物も好適に使用できる。〔B〕成分として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、CdCl<sub>2</sub>型、CdI<sub>2</sub>型等の層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物等を例示することができる。

【0032】〔B〕成分の具体例としては、粘土または粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイト等が挙げられる。イオン交換性層状化合物の具体例としては、 $\alpha$ -Zr(HAsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O、 $\alpha$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、 $\alpha$ -Zr(KPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O、 $\alpha$ -Ti(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、 $\alpha$ -Ti(HAsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O、 $\alpha$ -Sn(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O、 $\gamma$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、 $\gamma$ -Ti(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、 $\gamma$ -Ti(NH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O等の多価金属の結晶性酸性塩があげられる。

【0033】〔B〕成分としては、水銀圧入法で測定した半径20Å以上の細孔容積が0.1cc/g以上、特に、0.3~5cc/gのものが好ましい。ここで、

細孔容積の測定は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により細孔半径として20~30000Åの範囲で測定される。本実施例では(株)島津製作所の「Auto Pore 9200」を用いて測定した。なお、〔B〕成分として、半径20Å以上の細孔容積が0.1cc/g以下の化合物を用いた場合には、高い重合性が得られ難い傾向がある。

【0034】また、〔B〕成分としての粘土、粘土鉱物は化学処理を施すことも好ましい。ここで化学処理とは、表面に付着している不純物を除去する表面処理と粘土の結晶構造に影響を与える処理のいずれをも用いることができる。具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理等が挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中のAl, Fe, Mg等の陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

【0035】イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと置換することにより、層間が拡大した状態の層状物質を得ることも出来る。すなわち、嵩高いイオンが層状構造を支える支柱的な役割を担っており、ピラーと呼ばれる。また、層状物質の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、TiCl<sub>4</sub>、ZrCl<sub>4</sub>等の陽イオン性無機化合物、Ti(OR)<sub>4</sub>、Zr(OR)<sub>4</sub>、PO(OR)<sub>3</sub>、B(OR)<sub>3</sub>〔Rは炭化水素基など〕等の金属アルコラート、[Al<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub>]<sup>7+</sup>、[Zr<sub>4</sub>(OH)<sub>14</sub>]<sup>2+</sup>、[Fe<sub>3</sub>O(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>等の金属水酸化物イオン等があげられる。これらの化合物は、単一で用いても、また2種以上共存させて用いてもよい。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、Si(OR)<sub>4</sub>、Al(OR)<sub>3</sub>、Ge(OR)<sub>4</sub>等の金属アルコラート等を加水分解して得た重合物、SiO<sub>2</sub>等のコロイド状無機化合物等を共存させることもできる。また、ピラーの例としては上記水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物等があげられる。

【0036】〔B〕成分はそのまま用いてもよいし、ボールミル、ふるい分け等の処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後用いても良い。さらに、単独で用いても、上記固体の2種以上を混合して用いても良い。〔B〕成分として、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、最も好ましくは、モンモリロナイトである。

【0037】また、本発明において〔C〕成分として用いられる有機アルミニウム化合物の例は、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルア

ルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムメトキシド等のハロゲンあるいはアルコキシ含有アルキルアルミニウム、メチルアルミノキサン等のアルミノキサン等であり、この内特にトリアルキルアルミニウムが好ましい。

【0038】〔A〕成分、〔B〕成分及び〔C〕成分から重合触媒を得るための接触方法については、〔B〕成分が粘土もしくは粘土鉱物の場合には、〔A〕成分中の遷移金属と粘土もしくは粘土鉱物中の水酸基および

〔C〕成分有機アルミニウム化合物中のアルミニウムのモル比が1:0.1~100000:0.1~10000000になるように、特に1:0.5~10000:0.5~1000000で接触反応させるのが好ましい。

【0039】また、〔B〕成分が、粘土または粘土鉱物以外の場合には、〔A〕成分中の遷移金属と〔C〕成分中のアルミニウムとの重量比が、〔B〕成分1gあたり、0.00001~1(g):0.001~100(g)となるように接触させるのが好ましい。接触は窒素等の不活性ガス中、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の不活性化水素溶媒中で行ってもよい。接触温度は、-20℃~溶媒の沸点の間で行い、特に室温から溶媒の沸点の間で行うのが好ましい。

【0040】更に、本発明において、必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物〔D〕としては、〔C〕成分と同様の化合物が挙げられる。この際に用いられる有機アルミニウム化合物の量は、触媒成分〔A〕中の遷移金属対〔D〕成分中のアルミニウムのモル比が1:0~100000になるように選ばれる。触媒各成分の接触順序は特に限定されないが、以下のような接触順序で接触させることができる。

【0041】①〔A〕成分と〔B〕成分を接触させた後に〔C〕成分を添加する。

②〔A〕成分と〔C〕成分を接触させた後に〔B〕成分を添加する。

③〔B〕成分と〔C〕成分を接触させた後に〔A〕成分を添加する。

そのほか、三成分を同時に接触添加してもよい。触媒各成分の接触に際し、または接触の後にポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体、シリカ、アルミナ等の無機酸化物の固体を共存させ、あるいは接触させてもよい。

【0042】上記のような成分〔A〕、〔B〕及び〔C〕及び必要に応じて〔D〕の存在下にオレフィンを前重合してもよい。前重合温度は-50~100℃であり、前重合時間は0.1~100時間、好ましくは0.1~50時間程度である。この前重合時に必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物としては、〔C〕成分と同様の化合物が挙げられる。この際に用いられる有機アルミニウム化合物の量は、触媒成分〔A〕中の遷移

金属対〔D〕成分中のアルミニウムのモル比が1:0~10000になるように選ばれる。

【0043】前重合に用いられるオレフィンは、重合時に用いられるオレフィンが好ましいが、他のオレフィンをを用いてもよい。また、オレフィンを混合して用いることもできる。前重合によって生成させる重合体量は、

〔B〕成分1gあたり0.001~1000g、好ましくは0.1~300gの範囲である。

【0044】前重合時に用いられる溶媒は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン等、あるいは、これらの混合物等である。このようにして得られた触媒は、洗浄せずに用いてもよく、また洗浄した後に用いてもよい。

【0045】上記の様なオレフィンが前重合されたオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合を行うに際して、必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物としては、〔C〕成分と同様な化合物が挙げられる。この際に用いられる有機アルミニウム化合物の量は、触媒成分〔A〕中の遷移金属対有機アルミニウム化合物中のアルミニウムのモル比が1:0~10000になるように選ばれる。

【0046】重合反応は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、シクロヘキサン等の不活性化水素や液化 $\alpha$ -オレフィン等の溶媒存在下、あるいは不存在下に行われる。温度は、-50℃~250℃であり、好ましくは30℃~250℃であり、圧力は特に制限されないが、好ましくは、常圧~約2000kg·f/cm<sup>2</sup>の範囲である。

【0047】また、重合系内に分子量調節剤として水素を存在させてもよい。また、重合温度、分子量調節剤の濃度等をかえて多段階で重合させてもよい。以上述べてきたように、本発明のエチレン系共重合体の製造方法によれば、遷移金属成分に高価な架橋構造を持つ化合物を配位子とする遷移金属化合物を使用する必要もなく、さらに有機金属成分においても、高価なアルミノキサンを使用する必要がないので、経済的に安価な方法でエチレン系共重合体を製造することができる。

【0048】

【実施例】次に、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限りこれら実施例によって制約を受けるものではない。また、第1図は本発明に含まれる技術内容の理解を助けるためのフローチャート図であり、本発明はその要旨を逸脱しないかぎりフローチャート図によって制約を受けるものではない。

【0049】（実施例-1）

（1）触媒成分の調製

300ml丸底フラスコに、市販のモンモリロナイト（Aldrich社製Montmorillonite K10；以下同様）4.0gを採取し、フラスコ内を

充分窒素置換した後、トルエン40mlを添加しスラリーとした。別途、300ml丸底フラスコにトリエチルアルミニウム36.25mmolをトルエン36.3mlに溶解した。次に攪拌下前に調製したモンモリロナイトスラリーを全量、40℃、10分間で添加した。さらに40℃で1時間攪拌した。次いで20μmol/mlのビスシクロペンタジエニルジルコニウムクロライドのトルエン溶液を16ml添加し、25℃で1時間攪拌し、触媒成分スラリーとした。

#### 【0050】(2) 重合

十分に乾燥、窒素置換した内容量2lのオートクレーブにノルマルヘキサンを所定量導入し、次いで(1)で調製した触媒成分をZr原子換算で2.5μmol仕込んだ。次にブテン-1を所定量導入した後70℃に昇温した。70℃に昇温後、微量の水素とエチレンとの混合ガスを導入し、全圧25.5k $\text{g}/\text{cm}^2$ とした。その後混合ガスを補給し、全圧25.5k $\text{g}/\text{cm}^2$ に保ち、70℃で2時間共重合を行なった。

【0051】重合はエタノール20mlを圧入し停止した後、共重合体スラリーを乾燥した。得られた結果を表-1に示した。また図-2にMTとMIの関係を示す。前記条件d)を満たすものであった。更に、 $T_{\max}$ は $T_{\max} < 800\text{d}-658$ の関係を満たすものであった。

【0052】(実施例-2および3) 実施例-1の重合において水素の添加量を変更した以外は同様に行なった。重合条件および結果を表-1に示す。また、図-2にMTとMIの関係を示すように、前記条件d)を満足する。更に、 $T_{\max}$ は $T_{\max} < 800\text{d}-658$ の関係を満たすものであった。

【0053】(実施例-4~5) 実施例-1の重合においてブテン-1の濃度を変更した以外は同様に行なった。重合条件および結果を表-1に示す。また、図-2にMTとMIの関係を示すように、前記条件d)を満足する。更に、 $T_{\max}$ は $T_{\max} < 800\text{d}-658$ の関係を満たすものであった。

#### 【0054】(比較例1)

##### (1) 触媒の調製

0.2μmolのビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドを室温で15mlのトルエンに溶解させ、窒素雰囲気下、メチルアルミノキサン(分子量1232; 東ソー・アクゾ製)Al原子換算で2mmolのトルエン溶液と30分間予備接触させた。

【0055】(2) エチレン-ブテン-1共重合  
精製窒素で充分置換された2lの誘導攪拌式オートクレーブに窒素気流下、室温でノルマルヘキサン740ml

1、(1)で調製した触媒全量を添加した。次に70℃に昇温した後、全圧が25k $\text{g}/\text{cm}^2$ 、ガス相のブテン-1/エチレンが8.3mol%、 $\text{H}_2$ /エチレンが0.028mol%となるようにエチレンとブテン-1、水素を導入し、2時間重合を行なった。その後、エチレンとブテン-1、水素の供給をやめ、エタノールを導入して重合を停止し、オートクレーブ内部のガスをパーージし、粉末の共重合体110gを得た。この共重合体のMIは0.15g/10分、FRは13、密度は0.913g $\text{g}/\text{cm}^3$ であった。また、MTは6.9gで図-2に示すように前記条件d)を満足せず、 $T_{\max}$ は78℃で $T_{\max} > 800\text{d}-658$ であった。

#### 【0056】(比較例2)

##### (1) 触媒の調製

充分窒素置換した200ml丸底フラスコにシリカ(富士デビソンMS1D951; 窒素気流下で700℃、6hr焼成)1.3g、トルエン20mlを添加し、攪拌する。そこへトリイソブチルアルミニウム4.5mmolのトルエン溶液を加え、室温で30分攪拌した。次にメチルアルミノキサン(分子量1232; 東ソー・アクゾ製)Al原子換算で7.8mmolのトルエン溶液を添加し、室温で30分間攪拌した後、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド0.21mmolのトルエン溶液を加え、30分間、室温で攪拌した。さらにノルマルヘキサン50mlを加え、常圧のエチレンガスを連続的に供給して30℃で4時間前重合を行なった。前重合終了後、上ずみ液を除去し、ノルマルヘキサン200mlで熱洗浄(60℃)を3回、さらにノルマルヘキサン200mlで洗浄(室温)を3回行なった。この結果、シリカ1gに対してポリエチレン17g含有する前重合触媒が得られた。

#### 【0057】(2) エチレン-ブテン-1共重合

比較例1の(2)において、上記(1)で調製した前重合触媒をシリカ換算で0.05g、及びトリイソブチルアルミニウム0.7mmolを触媒成分として用い、ブテン-1/エチレンを19.8mol%、 $\text{H}_2$ /エチレンを0.042mol%に変えた以外は比較例1の(2)と同様にしてエチレン-ブテン-1共重合を行なった結果、227gの共重合体を得た。このもののMIは0.87g/10分、FRは13、密度は0.911g $\text{g}/\text{cm}^3$ であった。また、MTは3.3gで図-2に示すように前記d)の条件を満たさず、 $T_{\max}$ は72℃で $T_{\max} > 800\text{d}-658$ であった。

#### 【0058】

##### 【表1】

表-1

	1,3-ブタジエン 導入量 (%)	ブテン-1 導入量 (%)	気相中の 1,3-ブタジエン 濃度 (mol%)	気相中の H <sub>2</sub> 濃度 (mol%)	MI (g/10分)	FR	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	MT (g)	T <sub>m</sub> ... (°C)	Mw / Mn	ポリマー 収量 (g)
実施例-1	740	160	7.5	0.029	0.40	20	0.921	7.6	74	2.9	147
" -2	740	160	7.4	0.041	2.0	14	0.922	3.5	74	2.9	98
" -3	740	160	7.5	0.052	3.1	15	0.924	2.9	77	2.9	89
" -4	610	290	16.1	0.030	0.51	19	0.908	6.6	61	2.9	80
" -5	800	100	4.9	0.031	0.37	23	0.927	7.7	80	2.9	81
比較例-1	740	160	8.3	0.028	0.15	13	0.913	6.9	78	2.0	110
" -2	740	160	10.5	0.025	0.87	13	0.911	3.3	72	2.3	277

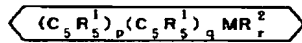
【0059】

【発明の効果】本発明の方法によれば、溶融張力に優

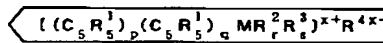
れ、かつ組成分布が狭いエチレン系共重合体を経済的に有利に製造できるため、工業的に極めて有用である。

【図1】

A) 遷移金属成分



又は



接触

エチレンとC<sub>4</sub>~20の  
α-オレフィン共重合体

B) 粘土又は粘土結核

C) 有機金属成分

有機アルミニウム化合物

D) 有機アルミニウム化合物

a) MIが0.001~100g/10分の範囲

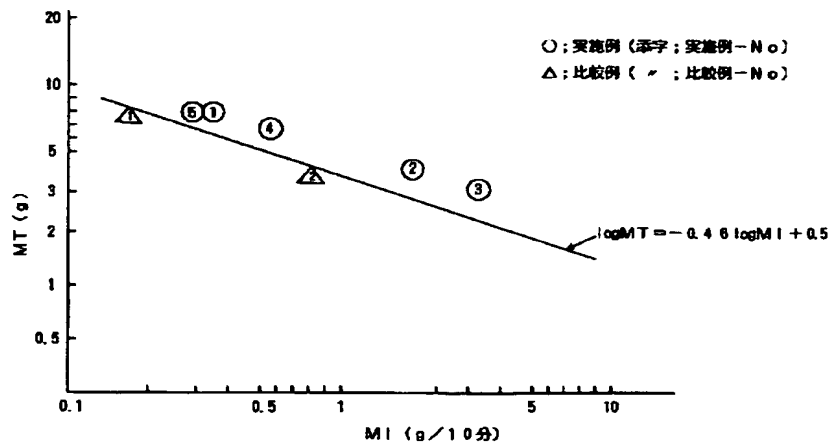
b) 密度が0.88~0.97g/cm<sup>3</sup>の範囲

c) FRが13ないし50の範囲

d) MTが  $\log MT > -0.46 \log MI + 0.5$   
の関係を満たし

e) Mw/Mnが2.0~5.0の範囲

【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成 6 年 6 月 27 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】追加

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明方法に用いられる触媒のフローチャート

図である。

【図 2】本願実施例及び比較例におけるエチレン系共重合体の M1 と MT の関係を示す図である。

【符号の説明】

○ 図 2 における実施例のデータ位置を表し、中の数字は実施例番号を表わす。

△ 図 2 における比較例のデータ位置を表し、中の数字は比較例番号を表わす。

フロントページの続き

(72)発明者 磯部 英二

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内